

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

? t 1/5/all

1/5/1  
 DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI  
 (c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001641577

WPI Acc No: 76-76022X/197641

Polyacrylonitrile conjugated fibres prep - from one soln with split streams at different temps (BE270976)

Patent Assignee: BAYER AG (FARB )

Number of Countries: 008 Number of Patents: 009

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicant | No | Kind | Date | Main IPC | Week     |
|-------------|------|----------|-----------|----|------|------|----------|----------|
| DE 2513251  | A    | 19760930 |           |    |      |      |          | 197641 B |
| BE 839991   | A    | 19760927 |           |    |      |      |          | 197642   |
| NL 7603035  | A    | 19760928 |           |    |      |      |          | 197642   |
| JP 51119832 | A    | 19761020 |           |    |      |      |          | 197649   |
| DK 7601332  | A    | 19761122 |           |    |      |      |          | 197651   |
| DE 2513251  | B    | 19770120 |           |    |      |      |          | 197704   |
| FR 2305516  | A    | 19761126 |           |    |      |      |          | 197704   |
| GB 1532072  | A    | 19781115 |           |    |      |      |          | 197846   |
| US 4124673  | A    | 19781107 |           |    |      |      |          | 197846   |

Priority Applications (No Type Date): DE 2513251 A 19750326

Abstract (Basic): DE 2513251 A

Bifilament fibres and threads are produced from polyacrylonitrile by prep. a soln. of the polymerise, splitting the soln. into two streams and bifilamenting the streams at different temps. by known methods so that the bifilament threads can be post-treated by standard methods. Pref. the acrylonitrile polymer is a copolymer of  $\geq 50$  wt. %, esp.  $\geq 85$  wt. %, acrylonitrile and  $\leq 50$  wt. %, esp.  $\leq 15$  wt. %, ethylenically unsatd. comonomer, esp. selected from methylacrylate, vinylacetate, sodium methallyl sulphonate, and sodium styrene sulphonate. Pref. the solns. are dosed in different amts. into the spinneret or one of the streams is diluted with solvent. The threads or fibres are pref. dry-spun and given a molecular orientation by stretching. The two components are spun either in side-by-side relationship or core-and-mantel relationship. Fibres and threads have permanent crimp. Previous processes required two different concn. solns. of different polymerisates to effect same result. Wet or dry spinning can be used.

Title Terms: POLYACRYLONITRILE; CONJUGATE; FIBRE; PREPARATION; ONE; SOLUTION; SPLIT; STREAM; TEMPERATURE

Derwent Class: A14; A32; F01

International Patent Class (Additional): B29F-003/10; D01D-000/00; D01F-008/08; D02G-000/00

File Segment: CPI

?

Int. Cl. 2:

**D 01 F 8/08** **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Offenlegungsschrift 25 13 251**

Aktenzeichen:

P 25 13 251.8-43

Anmeldetag:

26. 3. 75

Offenlegungstag:

30. 9. 76

Unionspriorität:

  

Bezeichnung:

Bifilare Acrylfasern

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

Erfinder:

Pieper, Christian, Dr., 4040 Neuß; Feltgen, Karl-Heinz, Dipl.-Ing. Dr., 4041 Straberg; Nogaj, Alfred, Dr., 4047 Dormagen

---

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

~~AE~~  
~~DRW~~  
**Bayer Aktiengesellschaft**

2513251

Zentralbereich  
Patente, Marken  
und Lizenzen

509 Leverkusen, Bayerwerk

Dn/Wes

26. März 1975

Bifilare Acrylfasern

Die Erfindung betrifft Acrylfasern und -fäden mit einer permanenten Kräuselung sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben durch Verspinnen zweier Lösungen aus dem gleichen Acrylnitrilpolymerisat.

Es gibt bereits viele Verfahren zur Herstellung und Verwendung gekräuselter Acrylfasern. Mechanisch aufgebrachte Kräuselungen haben zumeist den Nachteil, daß sie nicht dauerhaft sind. Es sind auch Verfahren zum konjugierten Verspinnen zweier oder mehrerer verschiedener Materialien zu Bi- oder Mehrkomponentenfasern bekannt, welche die Einzelkomponenten in exzentrischer Anordnung zueinander im Querschnitt enthalten. Im Falle der Verwendung von Acrylfasern wurden bisher im allgemeinen die konjugiert versponnenen Fasern aus mindestens zwei Lösungen mindestens zweier verschiedener Polymerisate oder Polymerisatmischungen hergestellt (DT-AS 1 494 677). Diese Verfahrensweise hat aber den Nachteil, daß nicht nur die zur Anwendung kommenden Polymerisate sorgfältig gegeneinander ausgewählt werden müssen. Sie weist den weiteren Nachteil auf, daß zwei verschiedene Lösungen hergestellt werden müssen. Aus der DT-AS 1 21c 123 ist ferner bekannt, daß man Bifilarfäden durch Verspinnen von zwei Lösungen des gleichen Polymerisates, jedoch mit unterschiedlicher Konzentration herstellen kann, wobei die Konzentrationsunterschiede

Le A 16 357

2513251

mindestens 4 %, vorzugsweise jedoch 10 %, sein sollen. Diese Verfahrensweise hat immer noch den Nachteil, daß zwei verschiedene Lösungen hergestellt werden müssen, die anschließend gegeneinander versponnen werden.

Ziel der Erfindung ist es daher, Bikomponentenfasern oder -fäden aus einem Polymerisat herzustellen, die eine dauerhafte wasserbeständige Kräuselung aufweisen, wobei von einer Lösung des Polymerisates ausgegangen werden kann.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man ausgezeichnet kräuselnde Bifilarfäden erhält, wenn man die Lösung eines Polymerisates aufteilt und die Teile auf unterschiedliche Temperatur bringt und diese Lösungen gegeneinander verspinnt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Bifilarfasern und -fäden aus einem Acrylnitril-polymerisat, das dadurch gekennzeichnet ist, daß aus diesem Polymerisat eine Lösung hergestellt wird, diese Lösung in zwei Lösungsströme aufgeteilt wird, welche mit unterschiedlicher Temperatur in üblicher Weise bifilar versponnen werden und die so erhaltenen Fäden nach Standardarbeitsweisen nachbehandelt werden.

Das verwendete Polymerisat ist im allgemeinen ein Mischpolymeres, welches mindestens 50 Gew.% Acrylnitril und bis zu 50 Gew.% eines oder mehrerer äthylenisch ungesättigter mit Acrylnitril mischpolymerisierbarer Monomerer enthält sowie die Mischung aus zwei oder mehreren der genannten Polymeren. Besonders bevorzugt sind jedoch Polymerisate, die mindestens 85 Gew.% Acrylnitril enthalten. Als im Rahmen dieser Erfindung anwendbare Comonomere kommen die in dieser Technik bekannten Comonomere in Betracht, wie sie z.B. in der

2513251

3

US-PS 3 035 031 beschrieben sind. Besonders bevorzugte Comonomere sind Acrylsäure- oder Methacrylsäureester, wie z.B. Acrylsäuremethylester und Acrylsäureäthylester, Vinylester, wie z.B. Vinylacetat und Comonomere, welche die Affinität zu Farbstoffen erhöhen, wie z.B. Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure und deren Salze.

Die Lösungen können nach den bekannten Trocken- und Naßspinnverfahren, vorzugsweise jedoch trocken, so versponnen werden, daß im Faden die beiden Komponenten zu etwa gleichen Teilen enthalten sind. Zur Optimierung der permanenten Kräuselung ist es zweckmäßig, wenn das Verhältnis der Polymerkomponenten im Faden von 1 : 1 abweicht, ein Verhältnis von etwa 1 : 3 jedoch nicht überschritten wird.

Die zur Erzielung einer besonders guten Kräuselung nötige Temperaturdifferenz zwischen den beiden Lösungsströmen ist natürlich abhängig von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des eingesetzten Polymerisats und von der absoluten Höhe der jeweils gewählten Temperatur sowie von der gewählten Konzentration der Lösung. Um diese Temperaturdifferenz festzulegen, empfiehlt es sich im Einzelfalle, einen entsprechenden Handversuch vorzunehmen.

Als ausreichende Temperaturdifferenzen haben sich solche von etwa 30° C erwiesen. Besonders bevorzugt werden jedoch größere Temperaturdifferenzen, wie z.B. 40 - 120° C, wobei die mittleren Absoluttemperaturen die in dieser Technik übliche Größenordnung haben.

Die Aufteilung des Lösungsstroms und die Erzielung der nötigen Temperaturdifferenz können natürlich prinzipiell an jeder beliebigen Stelle vor der Spindüsenöffnung vorgenommen werden. Besonders günstig ist es aber, diese Maßnahmen

2513251

4

möglichst kurz vor der Spindüsenöffnung durchzuführen, da auf diese Weise ein doppeltes Leistungssystem für den Lösungsstrom entfallen kann.

Einen die Kräuselung verstärkenden Effekt kann man auf einfache Weise dadurch erzielen, daß man dem einen Lösungsmittelstrom geringe Mengen eines Lösungsmittels, vorzugsweise des Spinnlösungsmittels, zudosiert. Unter geringen Mengen Lösungsmittel werden hier solche Mengen verstanden, die den Konzentrationsunterschied der Lösungen nicht über 4 % ansteigen lassen.

Die beiden Faserkomponenten werden nach bekannten Arbeitsweisen so versponnen, daß im resultierenden Bikomponentenfaden eine exzentrische Anordnung der beiden zueinander auftritt. Diese exzentrische Anordnung kann eine Kern/Mantel-Anordnung sein, bevorzugt ist jedoch eine Seite-an-Seite-Anordnung.

Die Bikomponentenfasern werden nach den für Acrylfasern üblichen Methoden nachbehandelt.

Die Kräuselung ist, wenn sie einmal entwickelt ist, dauerhaft und stellt für die Fasern den Zustand der minimalen Energie dar. Sie ist auch dann dauerhaft und elastisch, wenn sie Verformungen ausgesetzt ist. Wird sie durch mechanische Verformung bis zum Reißen herausgezogen, so springt sie bei einer Wärmebehandlung wieder ein.

Die Zahl der Kräuselbogen pro Längeneinheit hängt von der Polymerisatzzusammensetzung, von den Spinnbedingungen und von der Nachbehandlung ab. Die Kräuselung ist eine typische Bifilarkräuselung, wie sie auch aus Mehrkomponentenfasern bekannt ist, d.h. unter anderem, daß sie schraubenartig ist. Ein optimales Aussehen, einen guten Griff und ein gutes

2513251

S

Volumen erhält man bei vielen Textilien, wenn die Fasern bei einer Stärke von 3,3 dtex pro Faden 4 bis 12 Kräuselungen pro Zentimeter aufweisen.

Die Fasern werden dadurch zum Kräuseln gebracht, daß sie nach der Verstreckung einer entspannenden Umgebung bei höherer Temperatur ausgesetzt werden.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Teil- und Prozentangaben beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

Ein Acrylnitrilcopolymerisat aus 93,6 % Acrylnitril, 7,5 % Acrylsäuremethylester und 0,7 % Natriummethallylsulfonat wurde bei 90° C in Dimethylformamid gelöst. Es wurde eine Lösung mit einem Polymergehalt von 29,5 % erstellt. Die Lösung wurde einer Bifilardüse zugeführt. Dabei wurde der Lösungsstrom in zwei Teile geteilt. Der eine der beiden Lösungsströme A wurde auf 130° C aufgeheizt, der andere B auf 40° C abgekühlt. Die Lösungen hatten eine Kugelfallzeit von 24 Sekunden (A) und 300 Sekunden (B). (Die Kugelfallzeit ist ein Maß für die Lösungsviskosität. Sie ist die Zeit, die eine Kugel mit einem Durchmesser von 1/8 Zoll ≈ 3,175 mm benötigt, um 7 cm in der Lösung bei der angegebenen Temperatur zu fallen).

Die Lösungen wurden in eine Bifilardüse im Verhältnis von A : B wie 1,2 : 1 eingespeist und Seite an Seite versponnen. Mehrere Bifilardüsen wurden auf einer Düsenplatte angeordnet, an der Luft, die auf 380° C aufgewärmt worden war, vorbeiströmte. Die Fäden wurden mit einer Geschwindigkeit von

2513251

6

300 m/min abgezogen. Der unter der Düse befindliche Schacht hatte eine Wandtemperatur von 170° C. Nach dem Spinnen wurde das Spinnngut bei 100° C 30 Sekunden mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Material bei 100° C in Wasser 1 : 4 verstreckt. Die Fäden wurden dann 2 Minuten bei 100° C spannungslos gedämpft. An den so hergestellten Fäden wurde die Kräuselung dadurch intensiviert, daß sie 10 Minuten in Wasser gekocht und dann 20 Minuten bei 130° C getempert wurden. Die Fasern hatten einen Titer von 3,3 dtex und wiesen 4 Kräuselbögen pro Zentimeter auf. Die Zahl der Kräuselbögen pro Zentimeter ergibt sich aus dem Quotienten aus der Zahl der Kräuselbogen und der Länge der Faser, aus der durch Dehnung die Kräuselung gerade herausgezogen worden ist.

Wurden die gleichen Spinn- und Nachbehandlungsbedingungen wie oben gewählt und nur das Streckverhältnis auf 1 : 2,5 verändert, so erhielt man eine Faser mit einem Titer von 5,8 dtex und 10 Kräuselungen pro Zentimeter.

#### Beispiel 2

Aus einem Acrylnitrilpolymerisat von der gleichen chemischen Zusammensetzung wie in Beispiel 1 wurde eine Lösung in Dimethylformamid mit einem Polymergehalt von 31 % hergestellt. Der Lösungsstrom wurde auf dem Weg zur Bifillarddüse in zwei Teilströme A und B geteilt. Dem Teilstrom B wurde vor einem statischen Mischer so viel DMF zudosiert, daß die Lösung B hinter dem statischen Mischer einen einheitlichen Polymergehalt von 27 % hatte. Der Lösungsstrom A wurde nun auf 130° C aufgewärmt, während der Lösungsstrom B auf 40° C abgekühlt wurde. Die Lösung A hatte eine Kugelfallzeit von 440 Sekunden, und die Lösung B hatte eine Kugelfallzeit von 13 Sekunden. Die Lösungen wurden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1, im Verhältnis A : B wie 1,3 : 1

2513251

gegeneinander gesponnen. Die so erhaltenen Fäden wurden so wie in Beispiel 1 nachbehandelt. Sie zeigten bei der Verstreckung von 1 : 2,5 9 Kräuselbögen pro Zentimeter und bei der Verstreckung 1 : 4 7 Kräuselbögen pro Zentimeter.

#### Beispiel 3

Es wurden, wie in den Beispielen 1 und 2, Lösungen aus dem gleichen Polymerisat hergestellt. Diese wurden wie in diesen vorherigen Beispielen geteilt und mit und ohne Zusatzdosierungen von DMF gegeneinander versponnen. Die Fäden wurden wie in Beispiel 1 nachbehandelt. In der Tabelle 1 sind die Konzentrationen der Lösungsströme, die Lösungstemperaturen, das Verhältnis der Lösungsmengen, die Lösungsviskositäten und die Zahl der Kräuselbögen pro Zentimeter für das Material, das 2,5 und 1 : 4 verstreckt wurde, angegeben.

#### Beispiel 4

Es wurde eine Acrylnitrilpolymerisatmischung aus zwei Polymerisaten x und y, wobei x zu 100 % aus Acrylnitril und y aus 91 % Acrylnitril, 3,4 % Natriummethallylsulfonat und 5,6 % Acrylsäuremethylester polymerisiert worden waren, und wobei die Polymerisate x und y im Verhältnis 85 : 15 vorlagen, hergestellt. Diese Mischung wurde bei 90° C in Dimethylformamid gelöst. Es wurde eine Lösung mit einem Polymergehalt von 25,5 % hergestellt. Die Lösung wurde einer Bifillardüse zugeführt. Dabei wurde der Lösungsstrom in zwei Teilströme A und B geteilt. Die Teilströme wurden auf unterschiedliche Temperaturen gebracht und in unterschiedlichen Mengen in die Bifillardüse eindosiert. Die Spinn- und Nachbehandlungsbedingungen für die Fäden wurden

2513251

8

wie in Beispiel 1 gewählt. In Tabelle 2 sind die Temperaturen, die Mengenverhältnisse und Viskositäten der Lösungsströme und die Kräuselbögen pro Zentimeter bei den Verstreckungen 1 : 2,5 und 1 : 4 angegeben.

Der Erfindungsgehalt ist nicht auf die herangezogenen Beispiele und Versuchsbedingungen beschränkt, so daß spezielle Änderungen den Rahmen der Erfindung nicht verlassen.

Le A 16 357

- 8 -

609840/0910

ORIGINAL INSPECTED

2513251

Tabelle 1

| Polymergehalt der Lösungen | Temperatur der Lösungen vor Eintritt in die Düse |       | Lösungsmengenverhältnis |      | Kugelfallzeiten in sec |     | Kräuselbügeln nach der Verstreckung pro Zentimeter |       |
|----------------------------|--|-------|-------------------------|------|------------------------|-----|--|-------|
|                            | A  | B     | A                       | B    | A                      | B   | 1 : 2,5  | 1 : 4 |
| 29,5 %                     | 29,5 %   | 130°C | 40°C                    | 1,2  | 1                      | 24  | 300  | 10    |
| 31 %                       | 27 %   | 40°C  | 130°C                   | 1,3  | 1                      | 440 | 13   | 9     |
| 29,5 %                     | 29,5 %   | 130°C | 40°C                    | 1    | 1,62                   | 24  | 300  | 7     |
| 29,5 %                     | 24,3 %   | 130°C | 80°C                    | 1    | 1,21                   | 24  | 36   | 7     |
| 29,5 %                     | 24,3 %   | 130°C | 130°C                   | 1    | 1                      | 24  | 8,5  | 2     |
| 31 %                       | 27 %   | 40°C  | 130°C                   | 1,04 | 1                      | 440 | 13   | 10    |
| 31 %                       | 27 %   | 40°C  | 130°C                   | 1    | 1                      | 440 | 13   | 9     |

Le A 16 357

609840/0910

2513251

10

Tabelle 2

| Temperaturen der Lösungen | Mengenverhältnis der Lösungen |   | Kugelfallzeiten der Lösungen in sec | Kräuselbögen nach der Verstreckung pro Zentimeter |     |         |
|---------------------------|-------------------------------|---|-------------------------------------|---|-----|---------|
|                           | A                             | B |                                     | A   | B   | 1 : 2,5 |
| 130°C                     | 70°C                          | 1 | 1                                   | 26  | 130 | 5       |
| 130°C                     | 130°C                         | 1 | 1,2                                 | 26  | 26  | 11      |
| 130°C                     | 100°C                         | 1 | 1,2                                 | 26  | 35  | -       |
| 130°C                     | 70°C                          | 1 | 1,2                                 | 26  | 130 | 1       |
|                           |                               |   |                                     |   |     | 2       |
|                           |                               |   |                                     |   |     | 5       |

Le A 16 357 - 10 -

609840/0910.

2513251

Patentansprüche

M

- 1.) Verfahren zur Herstellung von Bifilarfasern und -fäden aus einem Acrylnitrilpolymerisat, dadurch gekennzeichnet, daß aus diesem Polymerisat eine Lösung hergestellt wird, diese Lösung in zwei Lösungsströme aufgeteilt wird, welche mit unterschiedlicher Temperatur in üblicher Weise bifilar versponnen werden und die so erhaltenen Fäden nach Standardarbeitsweisen nachbehandelt werden.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere des Acrylnitrils ein Mischpolymerisat aus mindestens 50 Gew.% Acrylnitril und bis zu 50 Gew.% mit Acrylnitril mischpolymerisierbarer äthylenisch ungesättigter Monomerer ist.
- 3.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat mindestens 85 Gew.% Acrylnitril enthält.
- 4.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Methylacrylat, Vinylacetat, Natriummethallylsulfonat, Natriumstyrolsulfonat enthält.
- 5.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen in unterschiedlichen Mengen in die Düse eindosiert werden.
- 6.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einem der Polymerisatströme eine geringe Menge an zusätzlichem Lösungsmittel zudosiert.

2513251

12

- 7.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden trockengesponnen werden.
- 8.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden oder Fasern durch Verstrecken eine molekulare Orientierung erhalten.
- 9.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Komponenten in Seite-an-Seite-Anordnung versponnen werden.
- 10.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Komponenten in Kern/Mantel-Anordnung versponnen werden.
- 11.) Bifilarfasern und -fäden hergestellt nach einem der Verfahrensansprüche 1 - 10.